УДК 541.138.3

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (IV) НА РТУТНО-ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н.А. Колпакова, А.А. Сечина

Томский политехнический университет
E-mail: kolpakova@tpu.ru

Получена теоретическая кривая электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] методом моделирования по приближенным формулам и экспериментально полученной вольтамперограмме, и проведена оценка термодинамических параметров сорбции для комплекса [$IrCl_6^{2-}$], полученного в результате электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] на ртутно-графитовом электроде.

Ранее в наших работах [1, 2] исследовался процесс перезарядки хлоридных комплексов иридия на графитовом (ГЭ) и ртутно-графитовом электродах (РГЭ). В этих работах показано, эти процессы являются диффузионно-контролируемым. Однако форма вольтамперной кривой электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] на ГЭ и РГЭ отличаются между собой. Вольтамперная кривая иридия на ГЭ представляет собой волну, имеющую предельный ток, в то время как вольтамперная кривая электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] при использовании РГЭ представляет собой ярко выраженный анодный пик, зависящий от концентрации ртути на поверхности РГЭ. Наблюдаемые токи электроокисления комплексов [$IrCl_6^{3-}$] на РГЭ не зависят от скорости вращения электрода или скорости перемешивания электролита. Горбообразный характер кривой электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] и независимость тока его электроокисления от скорости доставки деполяризатора к электроду указывают на поверхностный характер реакции электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] на РГЭ.

То, что токи электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] зависят от количества ртути на поверхности РГЭ, позволило представить электродный процесс схемой:

$$[IrCl_6]^{3-} \rightarrow [IrCl_6]^{2-} + e$$

$$[IrCl_6]^{2-} \rightarrow [IrCl_6]_s^{2-}$$

$$[IrCl_6]_s^{2-} + Hg^0 \rightarrow [IrCl_6]^{3-} + Hg^+$$

Как видно из этой схемы, процесс электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] на РГЭ связан с адсорбцией комплекса [$IrCl_6^{2-}$], полученного в ходе электроокисления [$IrCl_6^{3-}$] на ртутных центрах.

Адсорбция ионов на твердом электроде играет важную роль в вольтамперометрическом методе, так как наравне с электрохимической и химической реакциями участвует в формировании вольтамперометрического пика.

Расчет вольтамперограммы электродного процесса, осложненного адсорбцией деполяризатора, отличается от других электрохимических процессов своей сложностью. Нередко процессом адсорбции на электродах пренебрегают ввиду большой трудоемкости проводимых расчетов.

Целью данной работы было проведение моделирования теоретической кривой электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] по экспериментальному пику и определение термодинамических параметров адсорбции G, E_p и Γ_T.

Описание формы пиков вольтамперограмм привлекает исследователей с начала развития инструментальных методов аналитической химии [3–6]. Моделирование электрохимических реакций дает возможность предсказывать ход процесса, варьируя различными условиями, не проводя многократных и трудоемких экспериментов. Как уже отмечалось, особую сложность для описания представляют электродные процессы, осложненные адсорбцией деполяризатора, потому что в этом случае уравнение Нернста, описывающее электрохимическое равновесие окислительно-восстановительной системы, усложняется характеристикой адсорбции [5]:

$$E_p = E_p^0 + \frac{RT}{nF}\left[G(x_R - x_O) + \ln\frac{x_O}{x_R}\right], \quad (1)$$

где x_O и x_R – мольные доли окисленной и восстановленной форм деполяризатора соответственно; E_p и E_p^0 – равновесный и стандартный равновесный потенциалы окислительно-восстановительной системы соответственно, В; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, А·с/моль; G – параметр, характеризующий адсорбционные взаимодействия.

Из ур. (1) путем несложных преобразований можно получить выражение для тока (I) при линейном изменении потенциала электрода со скоростью w:

$$I = \frac{F^2 n^2 w A \Gamma_T Y}{RT}, \quad (2)$$

где A – площадь электрода, см^2; Γ_T – суммарная адсорбция окисленной и восстановленной формы деполяризатора, моль/см^2; Y – безразмерный ток, величину которого можно определить по приближенной формуле [5]:

$$Y = \frac{1}{y[1+\exp(\phi)][1+\exp(-\phi)] - 2G}, \quad (3)$$

где y – корректирующая функция (при ϕ=0 y=1), симметричная относительно этого значения. Эту корректирующую функцию можно рассчитать из экспериментальных данных по соотношению:

$$y = \exp(G) - (\exp(G) - 1) \times$$
$$\exp(-a_1 \cdot \exp(a_2 G)\phi^2 - \frac{b_1 G^2 + b_2 G + b_3}{1 + b_4 G}|\phi|). \quad (4)$$

Значения параметров данного уравнения a_1, a_2, b_1, b_2, b_3, b_4 были определены нами методом наименьших квадратов из экспериментального анодного пика электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица. *Значения безразмерных параметров, входящих в ур. (4)**

Параметр	Значение	Стандартное отклонение
a_1	0,206	0,001
a_2	0,314	0,005
b_1	0,0232	0,0003
b_2	-0,0236	0,0003
b_3	0,0326	0,0001
b_4	-0,152	0,005

**Расчеты проведены с привлечением программы Excel*

Используемая в ур. (3) и (4) переменная ϕ – безразмерный потенциал, определяется по уравнению:

$$\phi = \frac{nF}{RT}(E_p - E_p^0).$$

Полученные данные позволяют построить теоретическую вольтамперную кривую электроокисления хлоридного комплекса $[IrCl_6^{3-}]$, когда процесс осложнен адсорбцией комплекса $[IrCl_6^{2-}]$.

Для определения термодинамических характеристик адсорбции необходимо сопоставить теоретический и экспериментальный пики.

Из анализа выражений (1) и (2) видно, что характеристиками, непосредственно определяющими форму пика и характеризующими происходящие взаимодействия между частицами с учетом адсорбции, являются параметры пика: G, E_p и Γ_T. Значения этих величин являются определяющими в оценке рассматриваемого электродного процесса и зависят от выбранной модели, условий метода и вещества, участвующего в окислительно-восстановительном процессе.

На начальном этапе расчета выберем приближенные значения этих параметров, основываясь на опытных данных, полученных при исследовании зависимости тока пика электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ на РГЭ от потенциала электрода. Из вольтамперной кривой электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ на РГЭ мы берем следующие данные: потенциал пика E_p и полуширину полупика δ.

Параметр G и суммарная адсорбция Γ_T находится по приближенным формулам [5]:

$$G = \frac{\delta - 90,5}{-55,51}, \quad (5)$$

$$S = \frac{I_p RT}{nF}(4 - 2G), \quad (6)$$

$$\Gamma_T = \frac{S}{nFAw}, \quad (7)$$

где S – количество адсорбированного электроактивного вещества в единицу времени, Дж/с.

При сравнении теоретической и экспериментальной вольтамперных кривых количественным критерием их расхождения может служить сумма квадратов отклонений вычисленных значений от экспериментальных. Подбор параметров G, E_p и Γ_T проводился с использованием приложения *Microsoft Office Excel* (опция "подбор параметра"), удовлетворяющей условию минимума суммы квадрата отклонений. Эти значения и следует принимать как характеристики изучаемой системы.

Методика проведения исследований

Измерение вольтамперных кривых электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ проводили с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (ООО "ИТМ" г. Томск) в комплекте с ПЭВМ. В работе использовали трехэлектродную ячейку, в которой рабочий электрод представлял собой графитовый электрод с некоторым количеством ртути, оставшейся на электроде после электроокисления основной массы ртути при потенциале 0,1 В. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребрянный электрод, вспомогательным – графитовый стержень диаметром 0,2...0,5 см. Вольтамперные кривые снимались на фоне 1М HCl, концентрация ртути в растворе была равна $5{,}2 \cdot 10^{-9}$ г/л, концентрация комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ г/л. Потенциал электрохимического осаждения ртути был выбран –0,8 В, скорость развертки 50 мВ/с, время накопления 120 с.

Обсуждение результатов исследований модельных систем

В результате проведенных исследований был получен пик, характеризующий процесс электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ (рис. 1). Из графика был определен ток пика (I_p=2,48 мкА). Потенциал электроокисления комплекса, сорбированного на ртутных центрах, равен 0,74 В, ширина полупика δ=0,075 В.

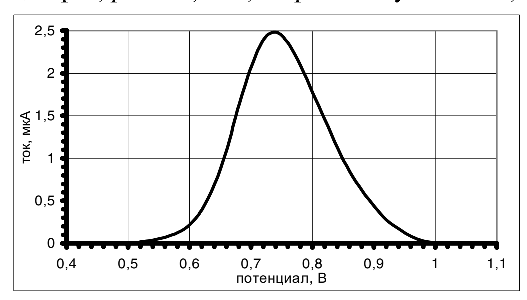


Рис. 1. *Вольтамперная кривая электроокисления комплекса $[IrCl_6^{3-}]$ на фоне 1 М HCl*

По формулам (5–7) были рассчитаны значения: E_p=0,74 В, G=1,629, Γ_T=$1{,}96 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2. Для этих параметров рассчитывалась приближенная зависимость тока от потенциала (рис. 2).

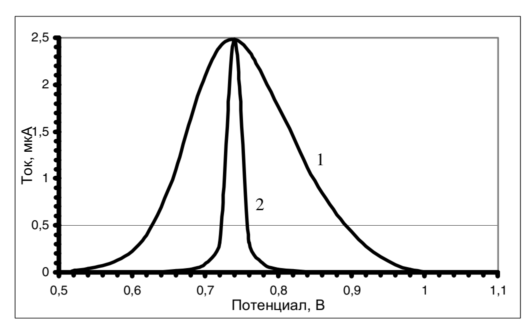


Рис. 2. *Зависимость тока электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] от потенциала: 1) экспериментальные; 2) расчетные данные*

Путем сравнения теоретического и экспериментального пиков были получены следующие численные значения искомых параметров G, E_p и Γ_T, при которых теоретический пик максимально совпадает с экспериментальным: потенциал пика E_p=0,74 В, параметр взаимодействия в адсорбционном слое G=–1,121, суммарная адсорбция Γ_T=1,65·10^{-9} моль/см^2. По этим данным построен теоретический пик электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] с учетом адсорбции продукта реакции ([$IrCl_6^{2-}$]) на ртутных центрах. По рассчитанным термодинамическим параметрам сорбции (E_p=0,74 В, G=–1,121, Γ_T=1,65·10^{-9} моль/см^2) был построен расчетный пик электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$], который сравнивался с экспериментальным пиком (рис. 3).

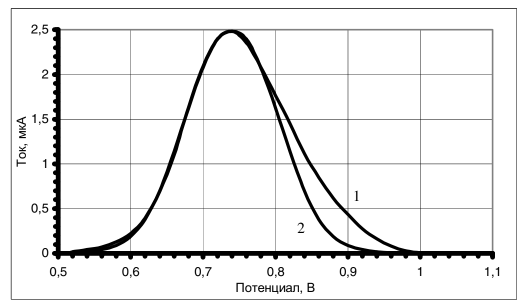


Рис. 3. *Зависимость тока электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] от потенциала при максимальном совпадении (подбор значений G, E_p и Γ_T): 1) экспериментальные; 2) расчетные данные*

Как видно из рис. 3, левые ветви экспериментального и расчетного пиков электроокисления комплекса [$IrCl_6^{3-}$] совпадают, что характеризует достаточно полное согласие расчетной модели с экспериментальными данными. Некоторое несовпадение точек теоретической и экспериментальной вольтамперной кривой (диффузионная ветвь анодного пика) можно объяснить влиянием процессов электроокисления фона при потенциалах >0,8 В.

Эти значения и принимаются как характеристики изучаемой системы. Погрешность определения характеристик по левой ветви пиков составила 2,4 %. Погрешность определения характеристик по всему пику составила 18 %.

Увеличение погрешности измерений можно приписать к погрешности эксперимента и использовать для определения характеристик только левую часть пика.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– проведено определение параметров адсорбции путем подбора по приближенным формулам моделирования теоретической кривой хлоридного комплекса иридия по экспериментальному пику;
– получены численные значения термодинамических параметров сорбции: потенциал пика E_p=0,74 В, параметр взаимодействия в адсорбционном слое G = –1,121 и суммарная адсорбция Γ_T=1,65·10^{-9} моль/см^2;
– погрешность определения характеристик по приближенным формулам моделирования теоретической кривой составила 2,4 % (при анализе характеристик по кинетической ветви пика) и до 18 % (при анализе характеристик по всему пику).

Наличие этих данных позволяет расширить возможности рассматриваемой модели, повысить точность расчета термодинамических и кинетических параметров процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Ковынева О.Н. Электрохимическое поведение иридия (III) на графитовом и ртутно-графитовом электродах // Развитие и применение полярографии и родственных методов: Тез. докл. Всесоюзн. конф. – Днепропетровск, 1984. – Ч. 1. – С. 116–117.
2. Чемерис М.С., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г., Васильев Ю.Б. Механизм разряда и ионизации ионов родия и иридия на графитовом электроде в присутствии ионов ртути (II) // Электрохимия. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 717–722.
3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
4. Подгаецкий Э.М. Уравнение изотермы адсорбции на твердом электроде // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 4. – С. 528–532.
5. Иванов В.Д. Методы численного анализа вольтамперограммы адсорбированной редокс-системы // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 10. – С. 1165–1172.
6. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.